

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-271965  
(43)Date of publication of application : 08.10.1999

(51)Int.CI. G03F 7/004  
G03F 7/039  
G03F 7/38  
H01L 21/027

(21)Application number : 10-078895 (71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

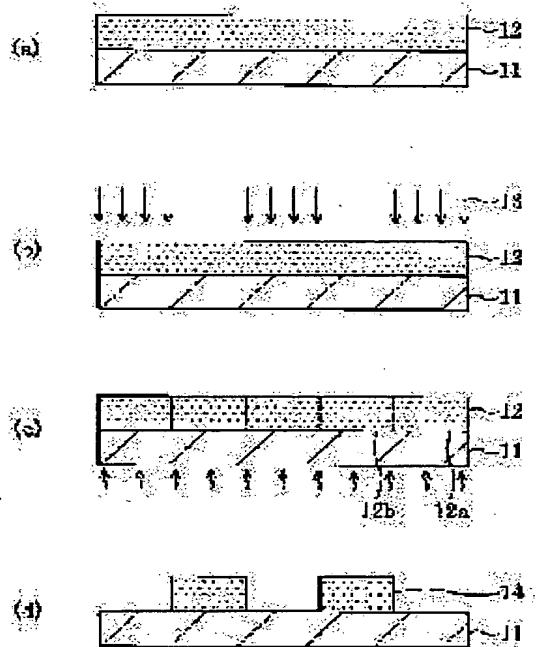
(22)Date of filing : 26.03.1998 (72)Inventor : ENDO MASATAKA

## (54) PATTERN FORMING METHOD

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To make it possible to obtain an adequate pattern shape in a pattern forming method of forming resist patterns by subjecting a chemical amplification type resist contg. a polymer having an acid dissociation group of an acetal type to pattern exposure in a vacuum, thereby forming the patterns.

**SOLUTION:** The chemical amplification type resist contg. the polymer having the acid dissociation group of the acetal type and an acid generating agent to generate an acid by irradiation with an energy beam is applied on a semiconductor substrate 11 to form a resist film 12 and thereafter, the resist film 12 is subjected to pattern exposure with electron rays 13 in the vacuum. The resist film 12 subjected to the pattern exposure is transferred from the inside of the vacuum into an atmosphere of about 50% in humidity and is rested for a suitable time, for example, 5 seconds in the atmosphere to humidify the resist film 12 and thereafter the semiconductor substrate 11 is placed at 100° C and is heated for 60 seconds by a hot plate. When the exposed parts 12a of the resist film 12 are removed by developing the resist film 12 by the alkaline developer, the resist patterns 14 of the good pattern shape are obtd.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 17.06.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]



(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-271965

(43)公開日 平成11年(1999)10月8日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>  
G 0 3 F 7/004 5 0 3  
7/039 6 0 1  
7/38 5 1 1  
H 0 1 L 21/027

F I  
G 0 3 F 7/004 5 0 3 A  
7/039 6 0 1  
7/38 5 1 1  
H 0 1 L 21/30 5 0 2 R  
5 6 8

審査請求 未請求 請求項の数2 OL (全5頁)

(21)出願番号 特願平10-78895

(22)出願日 平成10年(1998)3月26日

(71)出願人 000005821  
松下電器産業株式会社  
大阪府門真市大字門真1006番地

(72)発明者 遠藤 政孝  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

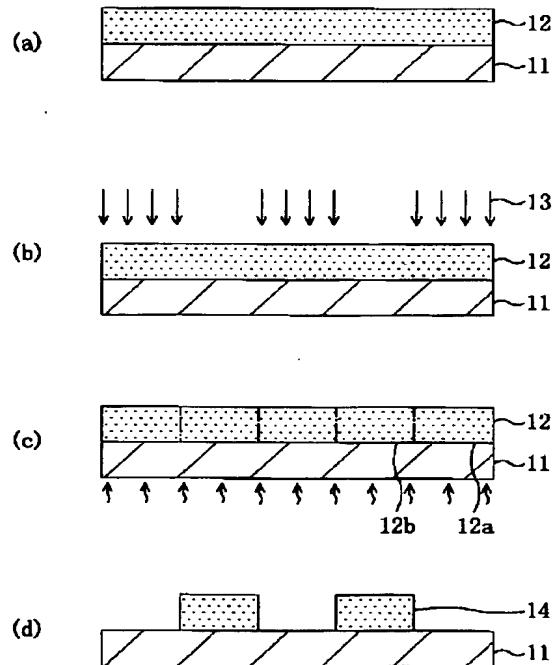
(74)代理人 弁理士 前田 弘 (外2名)

(54)【発明の名称】 パターン形成方法

(57)【要約】

【課題】 アセタール型の酸脱離基を有するポリマーを含む化学增幅型レジストに対して真空中においてパターン露光を行なってレジストパターンを形成するパターン形成方法において、良好なパターン形状が得られるようになる。

【解決手段】 アセタール型の酸脱離基を有するポリマー及びエネルギービームの照射により酸を発生する酸発生剤を含む化学增幅型レジストを半導体基板11の上に塗布してレジスト膜12を形成した後、真空中においてレジスト膜12に対して電子線13をパターン露光する。パターン露光したレジスト膜12を真空中から、湿度が50%程度の大気中に移して、大気中で適当な時間、例えば5秒間放置して、レジスト膜12を吸湿させた後、半導体基板11を100°Cの温度下において60秒間ホットプレートにより加熱する。レジスト膜12をアルカリ性現像液により現像してレジスト膜12の露光部12aを除去すると、良好なパターン形状のレジストパターン14が得られる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 アセタール型の酸脱離基を有するポリマーと、エネルギービームの照射により酸を発生する酸発生剤とを含む化学增幅型レジストを基板上に塗布してレジスト膜を形成する工程と、  
 真空中において、前記レジスト膜に対してエネルギービームをパターン露光する工程と、  
 パターン露光された前記レジスト膜を大気中に放置することにより、パターン露光された前記レジスト膜に吸湿させる工程と、  
 吸湿した前記レジスト膜を加熱した後、現像してレジストパターンを形成する工程とを備えていることを特徴とするパターン形成方法。

【請求項2】 前記アセタール型の酸脱離基は、エトキシエチル基、イソプロポキシエチル基、メトキシエチル基又はテトラヒドロビラニル基であることを特徴とする請求項1に記載のパターン形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】 本発明は、半導体集積回路装\*

ポリマー	……	ポリ(エトキシエチルオキシスチレン(35mol%) -co-
		ヒドロキシスチレン(65mol%) 10g
酸発生剤	……	2, 4-ジニトロベンジルトリシレート 0.3g
溶媒	……	ジグライム 50g

次に、図2(b)に示すように、レジスト膜2に対してエキシマレーザ3を所望のパターン形状を持つマスク4を介して露光する。このようにすると、レジスト膜2における露光部2aにおいて酸発生剤から酸が発生する。

【0006】 次に、図2(c)に示すように、半導体基板1ひいてはレジスト膜2を加熱すると、レジスト膜2の露光部2aにおいては、酸発生剤から発生した酸の作用によりポリマーからアセタール型の酸脱離基が脱離するので、ポリマーはアルカリ性の現像液に対して可溶性になる一方、未露光部2bにおいては、酸が発生しないので、ポリマーはアルカリ不溶性のままである。

【0007】 次に、レジスト膜2をアルカリ性の現像液により現像すると、図2(d)に示すように、レジスト膜2の露光部2aが除去されるので、レジスト膜2の未露光部2bからなる微細なレジストパターン5Aを形成することができる。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】 ところで、半導体集積回路装置の一層の高集積化及びダウンサイジング化の要望に対応するために、0.1μm前後の微細なレジストパターンを形成することが望まれる。そこで、リソグラフィ工程における露光光の解像度を高くするために、露光光源として電子線を用いることが考慮される。

【0009】 これは、エキシマレーザ光等の光による露光では、露光光源の波長により解像度が制限されるが、電子線の露光では、理論上、解像度を電子ビームのビー

\* 置の製造工程において、半導体基板上にレジストパターンを形成するパターン形成方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、半導体集積回路装置の高密度化及び高集積化に伴い、微細加工技術の必要性がますます増大しており、リソグラフィ工程において微細加工を可能にするための方策として、露光光源としてArFエキシマレーザ(波長: 193nm)又は水銀ランプを用いると共に、レジスト材料としてアセタール型の酸脱離基を有するポリマー及びエネルギービームの照射により酸を発生する酸発生剤を含む化学增幅型レジストを用いるパターン形成方法が提案されている。

【0003】 以下、前記の化学增幅型レジストに対してエキシマレーザをパターン露光してレジストパターンを形成する方法について、図2(a)～(c)を参照しながら説明する。

【0004】 まず、図2(a)に示すように、半導体基板1の上に、下記の組成を有する化学增幅型レジストを塗布してレジスト膜2を形成する。

## 【0005】

ポリマー	……	ポリ(エトキシエチルオキシスチレン(35mol%) -co-
		ヒドロキシスチレン(65mol%) 10g
酸発生剤	……	2, 4-ジニトロベンジルトリシレート 0.3g
溶媒	……	ジグライム 50g

ム径まで向上できるためである。

【0010】 また、スループットの向上のためにも、化学增幅型レジストからなるレジスト膜に電子線を露光してレジストパターンを形成するパターン形成方法が望まれる。

【0011】 以下、アセタール型の酸脱離基を有するポリマー及びエネルギービームの照射により酸を発生する酸発生剤を含む化学增幅型レジストに対して電子線をパターン露光してレジストパターンを形成する方法について、図3(a)～(d)を参照しながら説明する。

【0012】 まず、図3(a)に示すように、半導体基板1の上に上記の組成を有する化学增幅型レジストを塗布して、0.5μmの膜厚を有するレジスト膜2を形成する。半導体基板1の上に化学增幅型レジストからなり0.5μmの膜厚を有するレジスト膜2を形成した後、

【0013】 次に、半導体基板1を真空中から大気中に移動した後、直ちに、図3(c)に示すように、半導体基板1を100°Cの温度下で60秒間ホットプレートにより加熱すると、レジスト膜2の露光部2aにおいては、酸発生剤から発生した酸の作用によりポリマーからアセタール型の酸脱離基が脱離するので、ポリマーはア

セタール型の酸脱離基が脱離するので、ポリマーはア

ルカリ性の現像液に対して可溶性になる。

【0014】次に、レジスト膜2をアルカリ性の現像液により現像すると、図3(d)に示すように、レジスト膜2の露光部2aが除去されるので、レジスト膜2の未露光部2bからなるレジストパターン5Bを形成することができる。

【0015】ところが、レジスト膜2の露光部2aにおいては、アセタール型の酸脱離基のポリマーからの脱離反応が十分に起こらないために、図3(d)に示すように、レジストパターン5Bのパターン幅が0.1μmよりも大きくなると共にパターン形状が劣化するパターン不良が発生した。

【0016】尚、前記のパターン形成方法は、真空中において電子線をパターン露光する場合であったが、真空中において、極紫外線(波長が13nm帯の光若しくは波長が5nm帯の光)又はイオンビーム等を用いてパターン露光する場合にも、電子線を用いてパターン露光する場合と同様に、パターン形状が劣化する問題が発生した。

【0017】このように、レジストパターンにパターン不良が発生すると、後工程での不良要因になるので、半導体集積回路装置の製造方法における大きな問題になる。

【0018】前記に鑑みて、本発明は、アセタール型の酸脱離基を有するポリマー及びエネルギービームの照射により酸を発生する酸発生剤を含む化学增幅型レジストに対して真空中においてパターン露光を行なってレジストパターンを形成するパターン形成方法において、良好なパターン形状が得られるようにすることを目的とする。

【0019】

【課題を解決するための手段】本願発明者は、レジスト膜の露光部においてアセタール型の酸脱離基のポリマーからの脱離反応が十分に起こらない理由について検討した結果、アセタール型の酸脱離基が脱離するためには水分が必要であるにも拘わらず、従来のパターン形成方法では、レジスト膜の吸湿が不十分であることが原因であることを見出した。

【0020】次に、レジスト膜が十分に吸湿しない理由について種々検討を加えた結果、従来のパターン形成方法においては、真空中においてエネルギービームを用いてパターン露光した後、直ちに加熱処理を行なっているために、レジスト膜の吸湿が不十分であることに原因があることを見出した。

【0021】本発明は、前記の知見に基づいてなされたものであって、レジスト膜に対して真空中でエネルギービームをパターン露光する工程と、パターン露光されたレジスト膜を加熱する工程との間に、レジスト膜に対し\*

ポリマー……ポリ(エトキシエチルオキシスチレン(35mol%) -co-ヒドロキシスチレン(65mol%) ) 10g

\*で吸湿させる工程を付加するものである。

【0022】具体的には、本発明に係るパターン形成方法は、アセタール型の酸脱離基を有するポリマーと、エネルギービームの照射により酸を発生する酸発生剤とを含む化学增幅型レジストを基板上に塗布してレジスト膜を形成する工程と、真空中においてレジスト膜に対してエネルギービームをパターン露光する工程と、パターン露光されたレジスト膜を大気中に放置することにより、パターン露光されたレジスト膜に吸湿させる工程と、吸湿したレジスト膜を加熱した後、現像してレジストパターンを形成する工程とを備えている。パターン露光されたレジスト膜を大気中に放置する時間は、大気中の湿度に關係するので特に限定されないが、通常のクリーンルームにおいては数秒間が好ましい。

【0023】本発明のパターン形成方法によると、真空中においてレジスト膜に対してエネルギービームをパターン露光した後、パターン露光されたレジスト膜を大気中に放置して吸湿させるため、後に行なわれる加熱工程において、レジスト膜の露光部において、アセタール型の酸脱離基がポリマーから確実に脱離する。

【0024】本発明のパターン形成方法において、アセタール型の酸脱離基は、エトキシエチル基、イソブロポキシエチル基、メトキシエチル基又はテトラヒドロビラニル基であることが好ましい。

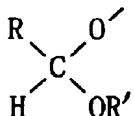
【0025】

【発明の実施の形態】以下、本発明の一実施形態に係るパターン形成方法について、図1(a)～(d)を参照しながら説明する。

【0026】レジスト材料としては、【化1】に示すアセタール型の酸脱離基を有するポリマーと、エネルギービームの照射により酸を発生する酸発生剤と、溶媒とを含む化学增幅型レジストを準備する。

【0027】

【化1】



【0028】尚、【化1】において、R及びR'は同種又は異種のアルキル基であって、【化1】に示すアセタール型の酸脱離基における酸素原子がポリマーと結合しており、該ポリマーが酸の存在下で加熱されると、酸素原子と炭素原子との結合が切れるので、ポリマーはアルカリ不溶性からアルカリ可溶性に変化する。

【0029】本発明の一実施形態に係るパターン形成方法においては、レジスト材料としては、具体的には、下記の組成を有する化学增幅型レジストを用いる。

【0030】

5  
 酸発生剤……2, 4-ジニトロベンジルトシレート  
 溶媒…………ジグライム

6  
 0. 3 g  
 50 g

まず、図1(a)に示すように、半導体基板11の上に上記の化学増幅型レジストを塗布して0.5μmの膜厚を有するレジスト膜12を形成した後、図1(b)に示すように、真空中( $1 \times 10^{-7}$  Torr)において、レジスト膜12に対して電子線13を所望のパターンを形成するようにパターン露光する。このようにすると、レジスト膜12における露光部12aにおいては酸発生剤から酸が発生する一方、未露光部12bにおいては酸発生剤から酸が発生しない。

【0031】次に、パターン露光したレジスト膜12を真空中から、湿度が50%程度の大気中に移して、大気中で適当な時間、例えば5秒間放置して、レジスト膜12を吸湿させる。

【0032】次に、図1(c)に示すように、半導体基板11ひいてはレジスト膜12を100°Cの温度下において60秒間ホットプレートにより加熱する。このようにすると、レジスト膜12が大気中に放置されることにより十分に吸湿しているので、レジスト膜12の露光部12aにおいては、アセタール型の酸脱離基であるエトキシエチル基がポリ(エトキシエチルオキシスチレン- $\text{co}$ -ヒドロキシスチレン)から確実に離脱するので、アルカリ可溶性に変化する。一方、レジスト膜12の未露光部12bにおいては、酸発生剤から酸が発生していないためエトキシエチル基がポリマーから離脱しないので、アルカリ不溶性のままである。

【0033】次に、図1(d)に示すように、レジスト膜12をアルカリ性現像液により現像してレジスト膜12の露光部12aを除去すると、レジスト膜12の未露光部12bからなり、0.1μmのパターン幅を有すると共に矩形状の断面を有する良好なパターン形状のレジストパターン14を形成することができる。

【0034】尚、前記の実施形態においては、真空中( $1 \times 10^{-7}$  Torr)において電子線を用いてパターン露光したが、これに限らず、真空中(例えば、 $1 \times 10^{-6}$ ~ $1 \times 10^{-8}$  Torr)において、極紫外線(波長が13nm帯の光又は波長が5nm帯の光)又はイオ

ンビームなどを用いてパターン露光してもよい。

【0035】また、アセタール型の酸脱離基としては、エトキシエチル基に代えて、イソプロポキシエチル基、メトキシエチル基又はテトラヒドロビラニル基を用いることができる。

【0036】

【発明の効果】本発明のパターン形成方法によると、真空中においてレジスト膜に対してエネルギーをパターン露光した後、パターン露光されたレジスト膜に吸湿させるため、レジスト膜の露光部においては、加熱工程においてアセタール型の酸脱離基がポリマーから確実に離脱するので現像液に対して可溶性に変化する一方、レジスト膜の未露光部においては、アセタール型の酸脱離基がポリマーから離脱しないので現像液に不溶性のままである。従って、レジスト膜の未露光部からなる矩形状の断面を有する良好なパターン形状のレジストパターンを得ることができる。

【0037】本発明のパターン形成方法において、アセタール型の酸脱離基が、エトキシエチル基、イソプロポキシエチル基、メトキシエチル基又はテトラヒドロビラニル基であると、レジスト膜が吸湿したときに酸の存在下でポリマーから確実に離脱する。

【図面の簡単な説明】

【図1】(a)~(d)は、本発明の一実施形態に係るパターン形成方法の各工程を示す断面図である。

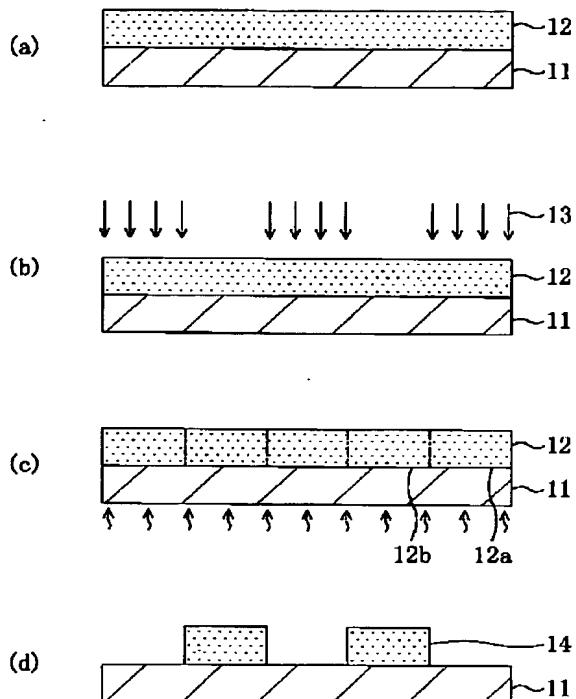
【図2】(a)~(d)は、従来のパターン形成方法の各工程を示す断面図である。

【図3】(a)~(d)は、本発明の前提となるパターン形成方法の各工程を示す断面図である。

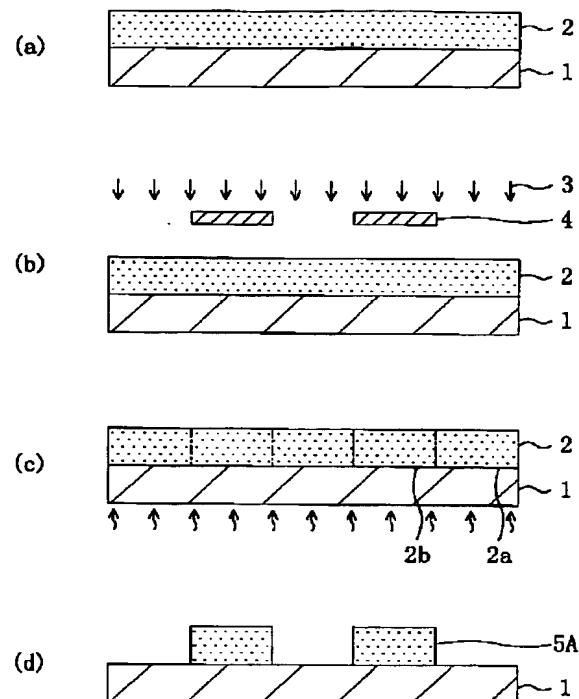
【符号の説明】

11 半導体基板  
 12 レジスト膜  
 12a 露光部  
 12b 未露光部  
 13 電子線  
 14 レジストパターン

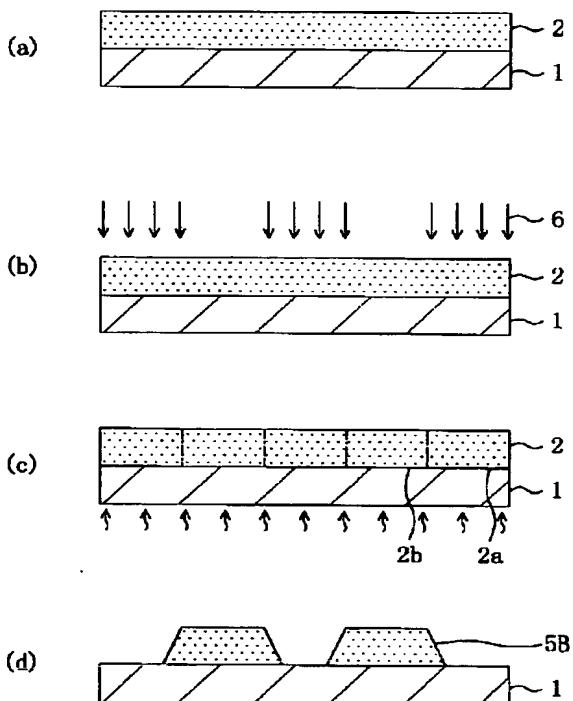
【図1】



【図2】



【図3】



【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第6部門第2区分

【発行日】平成16年7月8日(2004.7.8)

【公開番号】特開平11-271965

【公開日】平成11年10月8日(1999.10.8)

【出願番号】特願平10-78895

【国際特許分類第7版】

G 03 F 7/004

G 03 F 7/039

G 03 F 7/38

H 01 L 21/027

【F I】

G 03 F 7/004 503 A

G 03 F 7/039 601

G 03 F 7/38 511

H 01 L 21/30 502 R

H 01 L 21/30 568

【手続補正書】

【提出日】平成15年6月17日(2003.6.17)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

アセタール型の酸脱離基を有するポリマーと、エネルギー beams の照射により酸を発生する工程と、アセタール型の酸脱離基を有するポリマーと、エネルギー beams の照射により酸を発生する工程と、

、真空中において、前記レジスト膜に対してエネルギー beams をパターン露光する工程と、  
、真空中において、前記レジスト膜に対してエネルギー beams をパターン露光する工程と、

、パターン露光された前記レジスト膜を大気中に放置する工程と、

、放置された前記レジスト膜を加熱する工程と、

、放置された前記レジスト膜を現像してレジストパターンを形成する工程とを備えているこ

とを特徴とするパターン形成方法。

【請求項2】

前記アセタール型の酸脱離基は、エトキシエチル基、イソプロポキシエチル基、メトキシエチル基又はテトラヒドロピラニル基であることを特徴とする請求項1に記載のパターン形成方法。

【請求項3】

前記レジスト膜を大気中に放置する工程は、前記レジスト膜に吸湿させる工程を含むことを特徴とする請求項1に記載のパターン形成方法。

【請求項4】

前記大気中の湿度は50%以上であることを特徴とする請求項1に記載のパターン形成方法。